

1126 F62
INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA

(MINISTERIO DO TRABALHO, INDUSTRIA E COMERCIO)

Diretor: E. L. DA FONSECA COSTA

A TERMO-BALANÇA

ALGUMAS APLICAÇÕES

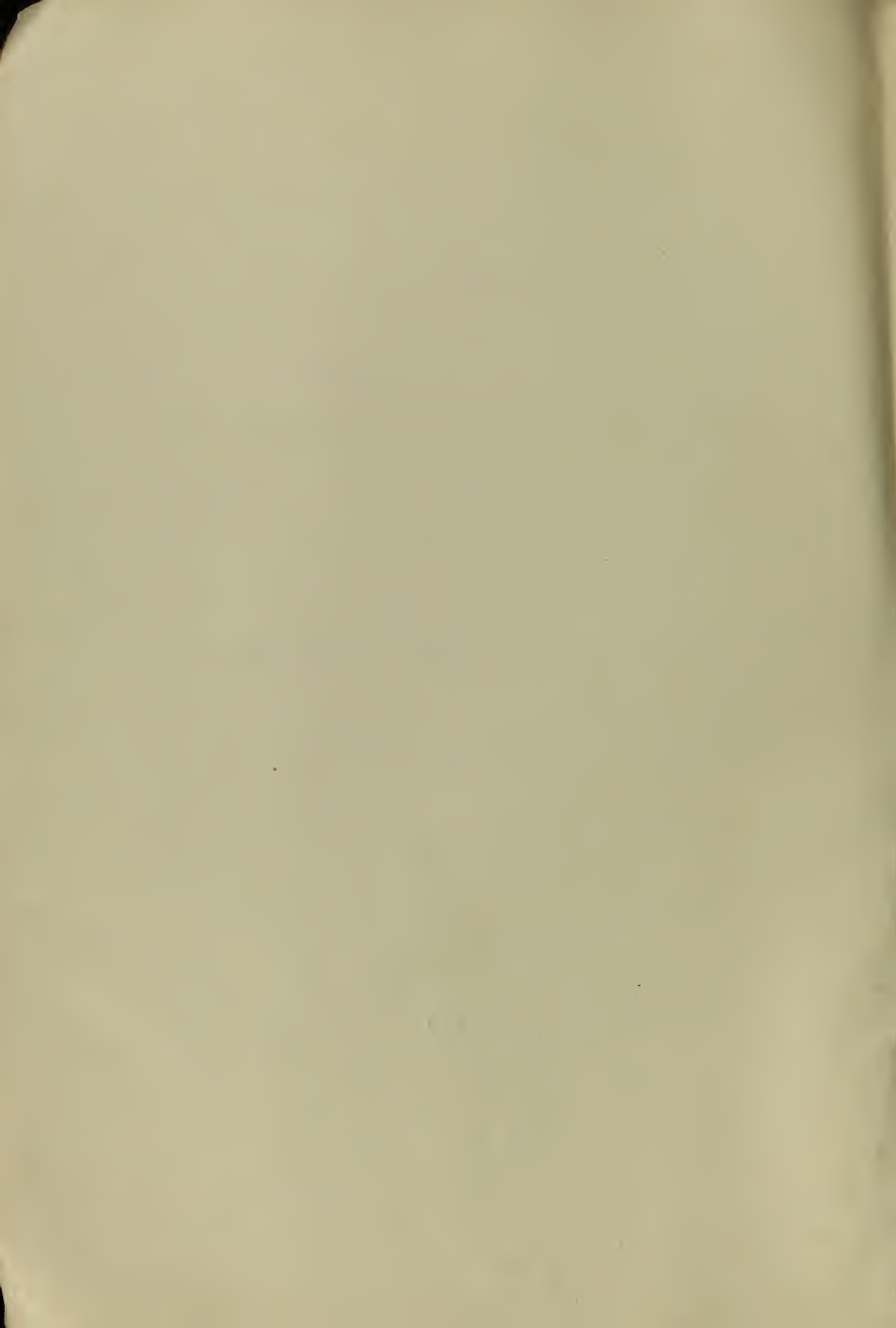
PELO QUIMICO
E. OROSCO



RIO DE JANEIRO
1940



A TERMO-BALANÇA



INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA

(MINISTERIO DO TRABALHO, INDUSTRIA E COMERCIO)

Diretor: E. L. DA FONSECA COSTA

A TERMO-BALANÇA

ALGUMAS APLICAÇÕES

PELO QUIMICO

E. OROSCO



RIO DE JANEIRO

1940

ACRAJAD-CH 921 A

RESEARCH REPORT

Volume 1
Part 1



RESEARCH REPORT

A TERMO-BALANÇA (*)

ALGUMAS APLICAÇÕES

Numa comunicação à Academia Brasileira de Ciências (1), propoz o professor Fonseca Costa um método para a determi-

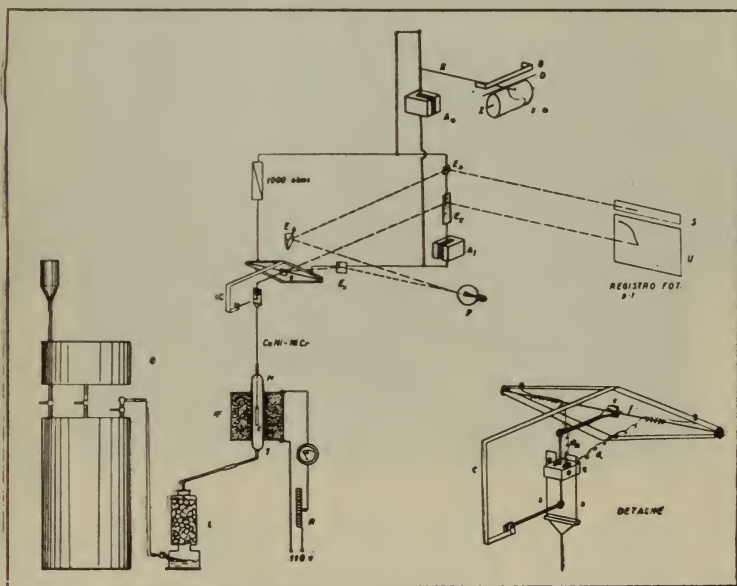


Fig. 1 — Esquema da Termo-balança trabalhando numa atmosfera de gás, fornecido pelo depósito G.

nação das velocidades de reações que apresentem uma variação de massa pela evolução ou absorção de uma fase gasosa.

(*) Tese apresentada ao Terceiro Congresso Sulamericano de Química.

Para tal, imaginou uma termo-balança (figs. 1 e 3) com que obtem, registrados automaticamente, dois gráficos: num,

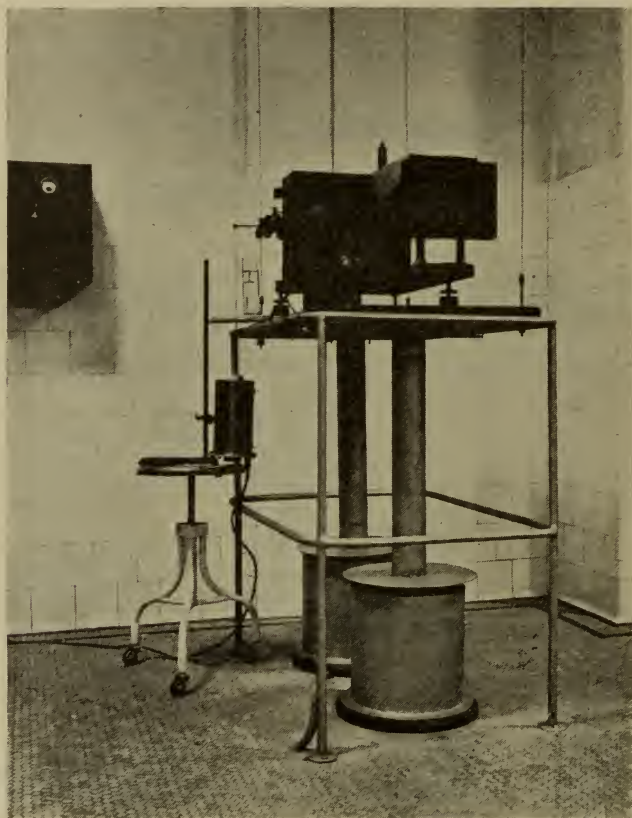


Fig. 2 — Vista de conjunto da Termo-balança.

— Montagem anti-vibratória necessária pela grande sensibilidade dos galvanômetros. Para estudos de dissociação, o material a ensaiar é colocado num cadinho dentro do forno, ao ar.

a variação da massa p com a temperatura t , e noutro, a variação da temperatura com o tempo θ .

O método tem, porém, um campo de aplicação muito mais vasto, e pode fornecer auxilio valioso à química analítica, à geologia, à metalurgia, à química orgânica, etc.

Partindo das curvas $p = f(t)$ e $t = f(\theta)$, se chega à curva $p = f(\theta)$. A derivada desta última função, $\frac{dp}{d\theta}$, é a velocidade da reação em função da temperatura.

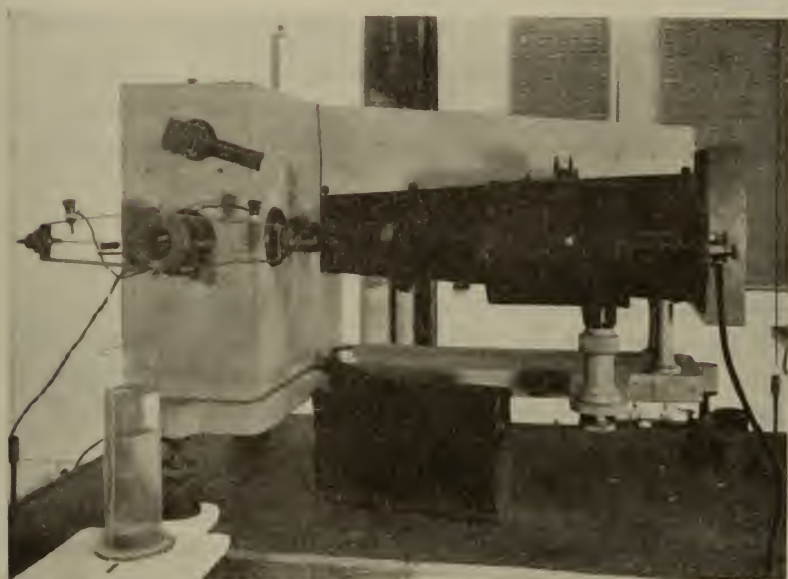


Fig. 3 — Detalhe da suspensão da Termo-balança, sem dupla alavanca que corrige os deslocamentos paralelos da suspensão.

Derivando, em vez disso, $p = f(t)$ e $t = f(\theta)$, se obtêm $\frac{dp}{dt}$ e $\frac{dt}{d\theta}$, e o seu produto é $\frac{dp}{d\theta} = v = f(t)$.

Seja a reação:



Chamando,

- a — massa inicial de AB ;
- x — massa de AB dissociada até uma temperatura dada;
- v — velocidade de reação.

A lei da ação das massas, para este tipo de reação, fornece:

$$v_t = k(a - x)$$

Para dada temperatura, varia v , assim como k , e a teoria prevê:

$$(1) \quad \log k = \frac{a}{T} + b$$

A termo-balança, fornecendo a curva $p - t$, e sendo conhecido o aspecto geral da curva $k = f(t)$, basta calcular a expressão:

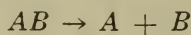
$$k = \frac{1}{a - x} \cdot \frac{dp}{dt}$$

para cada temperatura, e se têm a e b da equação (1).

Nesta última, k é independente do tempo. Para verificá-lo, basta realizar dois ou três ensaios com velocidade de aquecimento diferentes; os valores de k se devem manter constantes, para cada temperatura.

Quando não se conhece a influência de tempo, superfície do material usado, massa, etc., pode-se realizar um ensaio preliminar, na termo-balança, quer realizando curvas isotérmicas $p - \theta$, quer variando a superfície do material a ensaiar, etc. Para a realização de curvas isotérmicas, basta imobilizar o galvanômetro das temperaturas, e substituir o chassi da chapa fotográfica por um outro cilíndrico, forrado com papel fotográfico, e girando em torno de um eixo vertical por meio de um aparelho de relojoaria.

No caso da equação figurada,



por se tratar de uma dissociação, conhece-se a lei, dada pela equação (1).

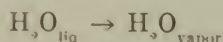
Considerando, porém, a variação de v com a temperatura, pode-se prever que, pela influência do fator $(a - x)$ se deve ter uma curva em S , apresentando portanto a curva

$$\frac{dp}{d\theta} = f(t)$$

um ponto de inflexão, e um mínimo.

A independência existente entre v e t deve então corresponder a uma constância da temperatura onde esse mínimo é observado.

Imaginando o caso da vaporização da água, se tem:



A lei de Gibbs mostra:

$$V = 1 + 2 - 2 = 1$$

Sendo constante a pressão de vapor d'água na atmosfera, poder-se-ia escrever $V = 0$, o que corresponderia a se ter uma variação do peso da água líquida somente numa temperatura fixa, no caso, a 100° , temperatura de ebulição.

Pode-se, porém, perceber facilmente que, abaixo de 100°C. , a água já apresenta uma certa tensão de vapor, variavel com a temperatura, e daí resulta que se tem uma univariância no sistema, e uma variação de peso abaixo de 100°C. Mas, a 100°C. , a tensão de vapor sendo muito grande, é a temperatura em que se terá um maior desnível, seja um maior valor para a derivada $\frac{dp}{dt}$. Si se chega à invariância neste ponto,

$\frac{dp}{dt} = \infty$. O produto $\frac{dp}{dt} \times \frac{dt}{d\theta} = v$ será infinito,

desde que $\frac{dt}{d\theta}$ não seja 0, o que equivale dizer, que a curva

$\frac{dt}{d\theta}$ não apresenta neste ponto um "palier" horizontal. Isso

se obtém com um aquecimento rápido.

Si o aquecimento é muito lento, como se tem sempre eliminação do vapor produzido, pode-se chegar a uma total transformação da água em vapor, a temperatura inferior a 100°C.

A curva $t - \theta$, porém, terá como derivada um $\frac{dt}{d\theta}$ menor

que o obtido para um aquecimento mais rápido e o produto $\frac{dp}{d\theta}$ será menor que o obtido por um aquecimento mais rápido, para uma dada temperatura.

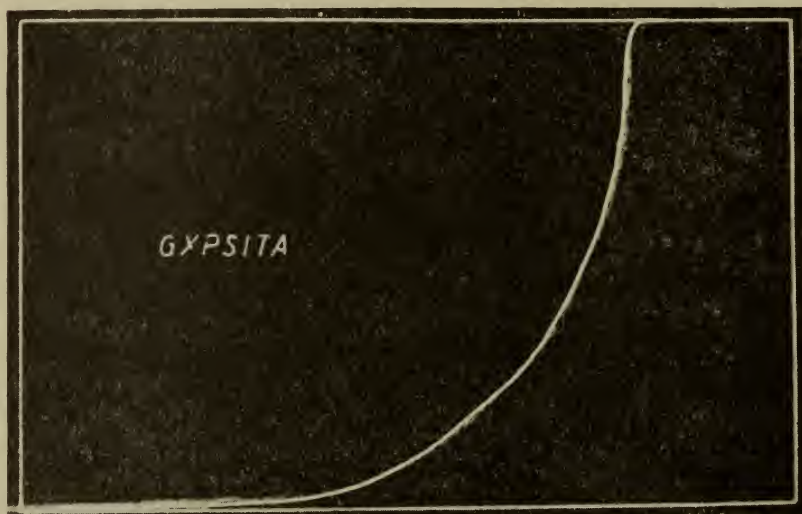
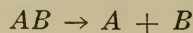


Fig. 4 — Curva p-t, traçada pela Termo-balança. Cópia fotográfica, sem algum retoque (temperatura em abcissa, crescendo da direita para a esquerda).

Acima de 100° C., se o aquecimento, é rápido, se poderia ter ainda transformação liq \rightarrow vapor; ao experimentador compete, neste caso, escolher uma marcha de aquecimento conveniente. Aliás, no caso de reações endotérmicas, havendo uma absorção de calor, há sempre um retardamento na curva $t - \theta$, e, desde que se realize um aquecimento compatível com a massa do material ensaiado, atinge-se, com alguma prática de manejo com o forno usado, uma marcha conveniente.

No caso em apreço, então, sempre se chegará a um mínimo valor para v à mesma temperatura. Este raciocínio, estendido às reações monomoleculares de dissociação do tipo



indica um método de estudo destas reações pela observação do valor de t onde v é mínimo.

Procurou-se, porém, realizar estas observações experimentalmente; de um modo geral, todos os estudos abaixo descritos

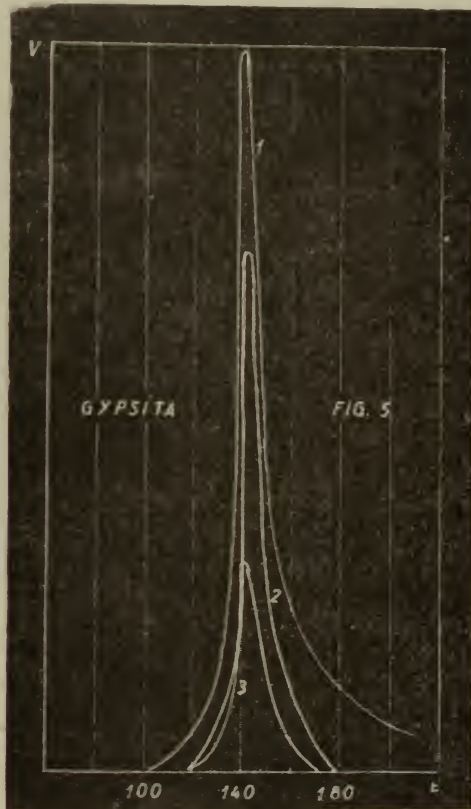


Fig. 5 — Constância da indicação fornecida pela Termo-balança com a variação da velocidade de aquecimento.

foram repetidos duas e mais vezes, com valores de $t - \theta$ diferentes, e sempre se obteve constância das indicações procuradas.

Escolheu-se a gipsita para os ensaios, estudando-se a influência da velocidade de aquecimento.

A reação observada:



Vê-se abaixo a composição do material usado, em comparação com o teoricamente calculado.

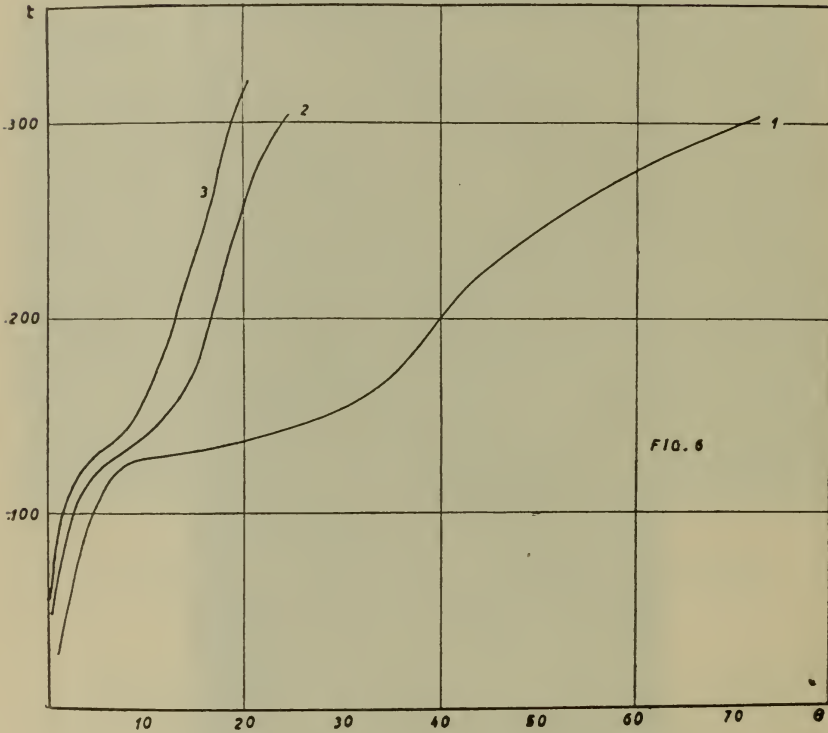
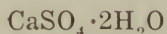


Fig. 6 — Curvas tempo-temperatura para a Gipsita.

<i>Material usado</i>		<i>Teórico</i>
H ₂ O	20,84	20,9 %
CaO	32,30	32,5 %
SO ₃	46,31	46,6 %
Res. insolúvel	0,54	
		99,99 %

O material era muito puro, e correspondia, portanto, perfeitamente à fórmula teórica:



Trabalhou-se com pó passando na peneira de 100 mesh. Como se nota nos gráficos (figs. 4 e 5), é perfeitamente constante a posição do mínimo, invertido no desenho, não obstante os valores das curvas $t - \theta$ (fig. 6). Neste caso particular, escolheu-se a gipsita por ser um material cuja tensão de dissociação apresenta um aumento brusco e, deste modo, não se observa a influência da velocidade de aquecimento sobre a primeira fase da curva; este material, porém, mostra a mesma influência na 2.^a fase e pelos gráficos da fig. 6, se pode apreciar o intervalo de velocidades em que é permitido trabalhar, embora, com as quantidades ensaiadas, a absorção de calor pela reação seja considerável.

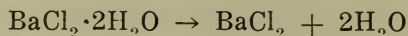
Repetindo os mesmos estudos com o cloreto de bário, foi observada a mesma constância no valor da temperatura correspondente ao mínimo de $\frac{dp}{d\theta}$.

A curva $p - t$, por si só, é bastante interessante por indicar nos seus estágios sucessivos, as diferentes reações postas em jogo.

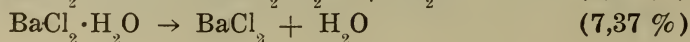
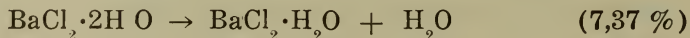
APLICAÇÕES DA TERMO-BALANÇA

1) — *Deshidratação do cloreto de bário.*

Reação estudada:



Verificam-se pelo exame da curva da fig. 7, dois desniveis na curva $p - t$. Calculando o valor destes desniveis, e referindo-os à massa de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ usada, se chega a duas fases da perda de peso, proveniente da água que se libera, iguais, de 7,37 % cada um. Trata-se evidentemente das duas equações.



A primeira molécula d'água se desprende com velocidade máxima a 95° C, e a segunda a 135° C. Na curva (fig. 8), se vê uma cópia, obtida sem algum retoque, diretamente do gráfico desenhado fotograficamente, do mesmo cloreto de bário, mas que permaneceu durante alguns minutos em estufa a 100° C.

O primeiro desnível é menor que o segundo, o que mostra que a segunda fase da reação de desidratação só se realiza quando terminada a primeira.

2) — *Deshidratação do sulfato de cobre.*

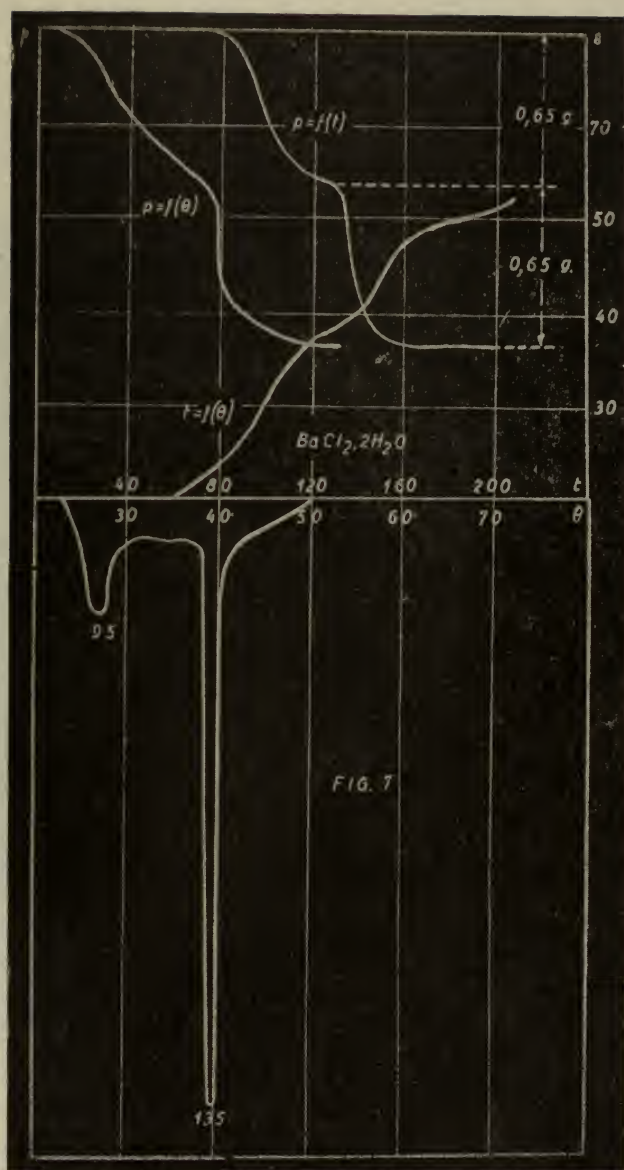
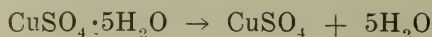
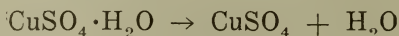
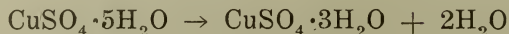


Fig. 7 — Curvas obtidas para a desidratação do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Reação estudada:



Podem-se apreciar na fig. 9, três estágios da desidratação, que correspondem às três reações, deduzidas por raciocínio análogo ao anteriormente feito para o cloreto de bário:



As temperaturas correspondentes aos mínimos são, respectivamente, 87, 106 e 203° C. Os dois primeiros desniveis



Fig. 8 — Curva p-t do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, traçada pela Termo-balança. Cópia fotográfica sem algum retoque. (Temperaturas em abcissa, crescendo da esquerda para a direita).

deveriam ter valores idênticos, e o 3.º deveria ser a metade de qualquer dos primeiros. O sal penta-hidratado, porém, é pouco estável, e foi seco em estufa, afim de eliminar umidade. Verificou-se que se iniciou a 1.ª reação, pois o valor do primeiro desnível é menor que o segundo.

3) — *Mistura de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.*

Curvas da fig. 10. Nota-se que os mínimos se colocaram em suas respectivas posições, indicando as cinco reações notadas para os sais, ensaiados isoladamente.

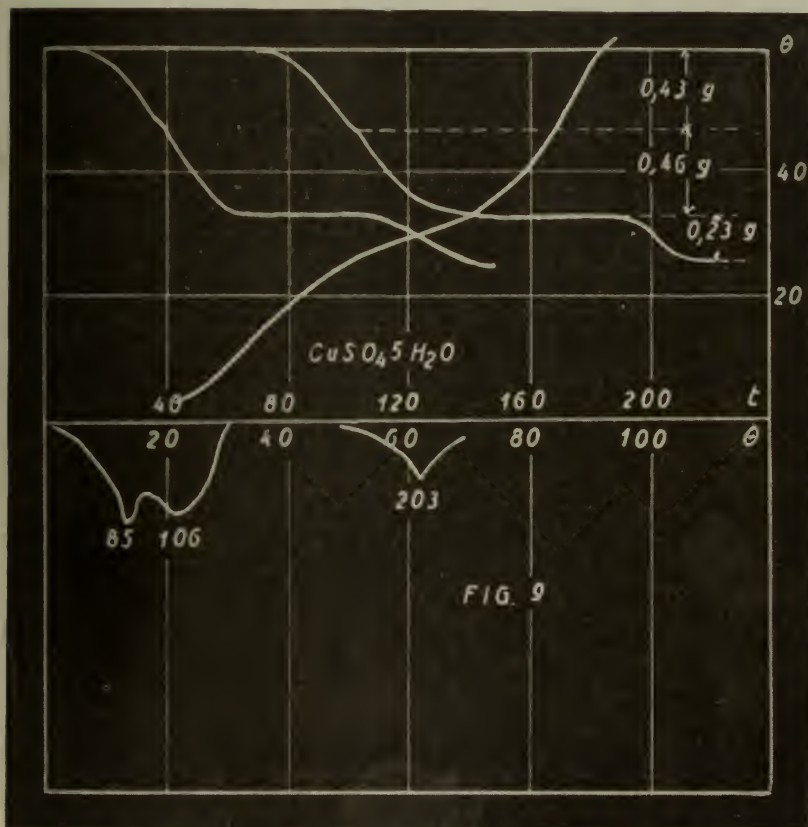


Fig. 9 — Curvas obtidas para o estudo da decomposição do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Note-se que não há interferência das reações processadas, e portanto, há uma constância para as indicações características da temperatura correspondente ao mínimo de cada reação.

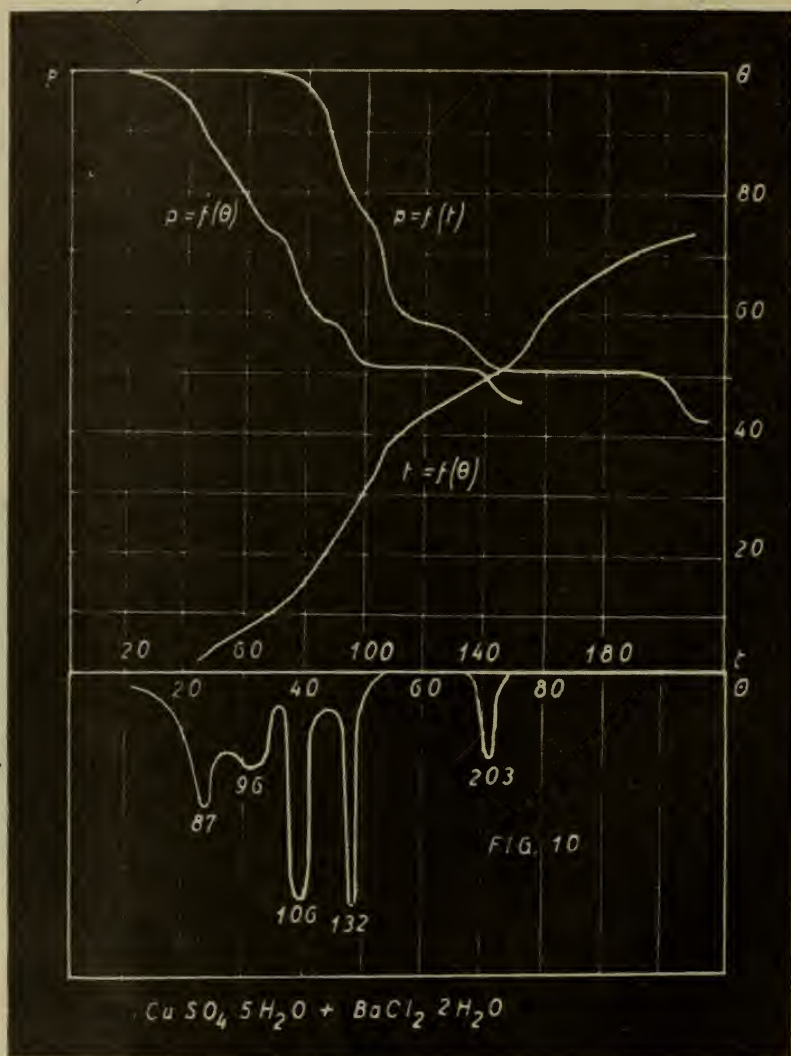
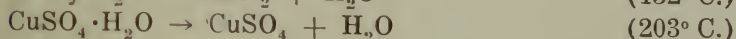
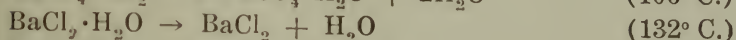
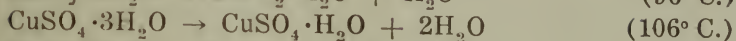
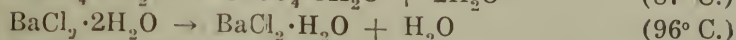
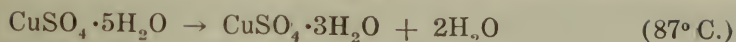


Fig. 10 — Curva obtida para o estudo da desidratação do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

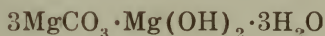
Observam-se, sucessivamente, as reações:



Este exemplo mostra o alcance do método ora em estudo como auxiliar da química analítica, pela indicação da existência de determinados compostos, revelados pela temperatura característica dos mínimos obtidos.

4) — Carbonato básico hidratado de magnésio.

Sob o nome genérico de “Magnésia Alba” estão compreendidas muitas variedades de carbonatos básicos de magnésio. De todas estas, porém, aquela que apresenta maior estabilidade e menor densidade aparente, é a que corresponde à fórmula:



Este composto sendo, entre outras aplicações, empregado como inducto isolante, num dado momento, houve necessidade de se conhecer a temperatura de decomposição do mesmo.

Obtida a curva 11, verificaram-se 3 estágios na decomposição, com mínimos a 240°C. , 340°C. e 395°C. Acima de 400° já todo o carbonato se acha transformado em óxido.

A título de curiosidade, resolveu-se, por meio da análise química, e pelas indicações da termo-balança, determinar a fórmula do produto ensaiado.

A análise química revelou:

MgO	44,16 %
CO ₂	36,16 %
H ₂ O	19,72 %
<hr/>	
	100,04 %

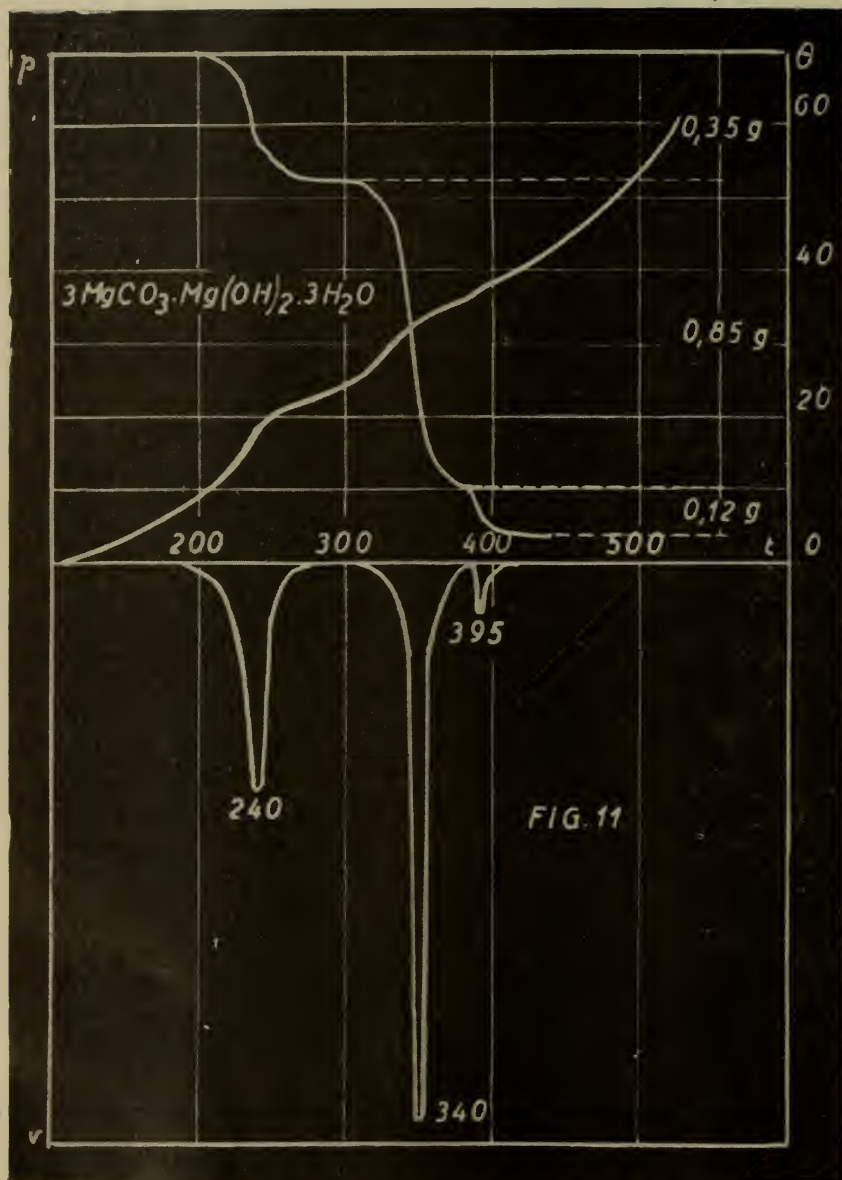


Fig. 11 — Curvas obtidas para o estudo da decomposição do $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

A curva 11 foi obtida sobre 2,36 gr. de material. Calculando percentualmente o valor das 3 fases de decomposição, se obtém:

1.º desnível 14,15 % — 0,35 gr.

2.º desnível 36,12 % — 0,85 gr.

3.º desnível 5,01 % — 0,12 gr.

Evidentemente, o 2.º desnível deve corresponder a CO_2 . Calculando o CO_2 como MgCO_3 , se chega:

36,12 % CO_2 correspondem a 32,85 % MgO , sejam

68,97 % MgCO_3 .

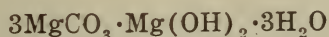
Restam 11,31 % MgO . Pode-se combinar uma ou outra das variedades de perda correspondente à água, ao MgO restante. Segundo Menzel e Bruckner (2), além do carbonato de magnésio, MgCO_3 , encontra-se também neste composto o hidróxido $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Procurando a relação 1/1 entre MgO e H_2O , encontra-se que os 11,31 % MgO correspondem bem aos 5,01 % de água. Aliás, pelos característicos químicos do material, e pela relação simples 1/1 entre os 5,01 % de água e 11,31 % de MgO , chegar-se-ia a esse resultado, independentemente dos ensaios dos autores citados acima.

Realmente,

$$\frac{5,01 \times 40,3}{11,3 \times 18} = \frac{203}{202}$$

muito se aproxima da relação apontada, e poderia sugerir a existência de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Aos restantes 14,75 % de água se atribue o caráter de água de constituição e chega-se à fórmula final:



Pelo conhecimento dos intervalos de decomposição de princípios imediatos do material em questão, se abre outro cami-

nho para a pesquisa, de vez que é sempre possível se decompor um dos princípios constituintes da espécie que se examina, e sómente aquele, realizando outras experiências, como caracterizações químicas por outras vias, que venham mostrar quais os princípios ainda não decompostos.

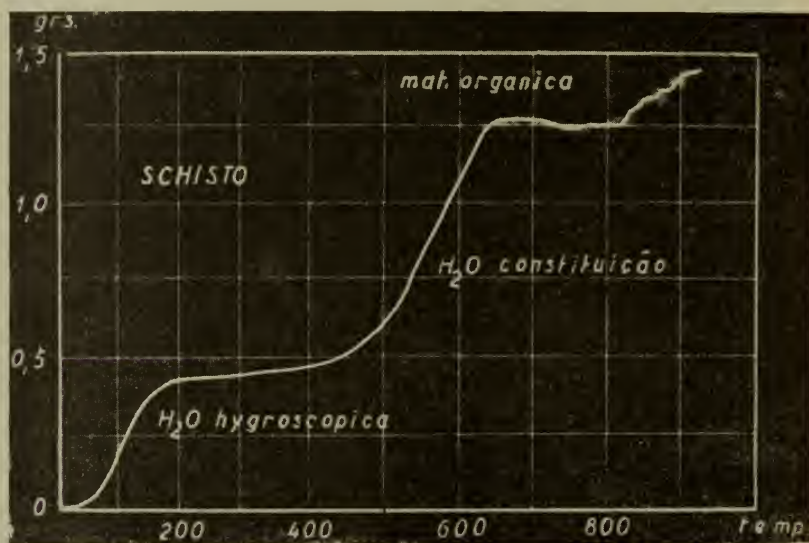


Fig. 13 — Curva fornecida pela Termo-balança para decomposição de um xisto. Cópia fotográfica sem retoque.

Assim, não fugindo às normas correntes dos laboratórios de química analítica, se conseguiu formular este composto de magnésio, o que só foi obtido por Menzel e Bruckner (2), e Levi (3), utilizando os espectros de difração dos Raios X, de bem maior complexidade.

5) — *Chisto oleígeno.*

Em pesquisas de petróleo realizadas no Estado da Baía, próximo a um local onde se observava uma pequena exudação de óleo, foi encontrado um chisto que, destilado, fornecia água e uma pequena quantidade de óleo, a 750-800° C.

Imaginou-se então (4) ter este chisto sofrido uma decomposição por ação do calor, distilando o óleo que se armazenou nas proximidades, exsudando posteriormente. O metamorfismo térmico teria levado o chisto, no mínimo, a 700° C.

A análise química revelou se tratar de um chisto argiloso.



Fig. 14 — Curva fornecida pela Termo-balança para a bauxita.
(Sem retoque).

A curva 13 mostrou que o chisto distilava água entre 400 a 700° C., sem produção de gases, portanto, água de constituição da argila, além da água higroscópica, a 100° C.

Se tivesse o material sofrido um metamorfismo pelo calor, a temperatura mínima a que se teria aquecido seria a cerca de 700° C., liberando a água de constituição da argila, que aqui aparece em 650° C. Considerando que a rehidratação das argilas não é provável (5), pôde-se concluir não ser o chisto em questão o responsável direto pela exsudação notada no local.

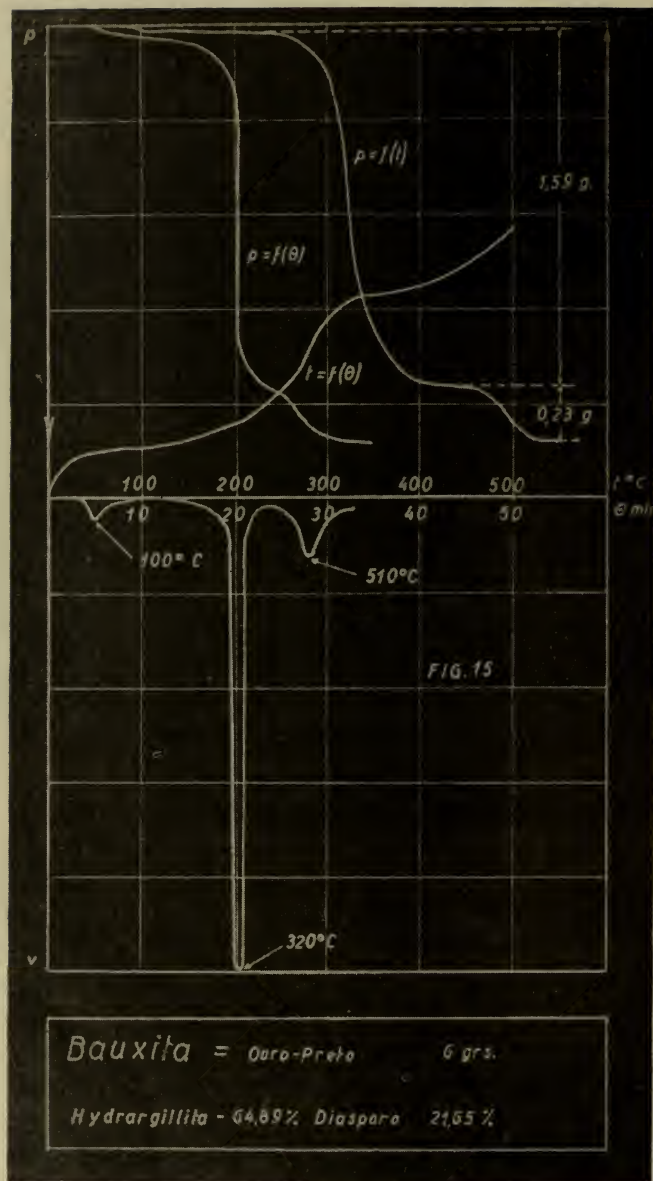


Fig. 15 — Curvas obtidas para o estudo da desidratação da bauxita.

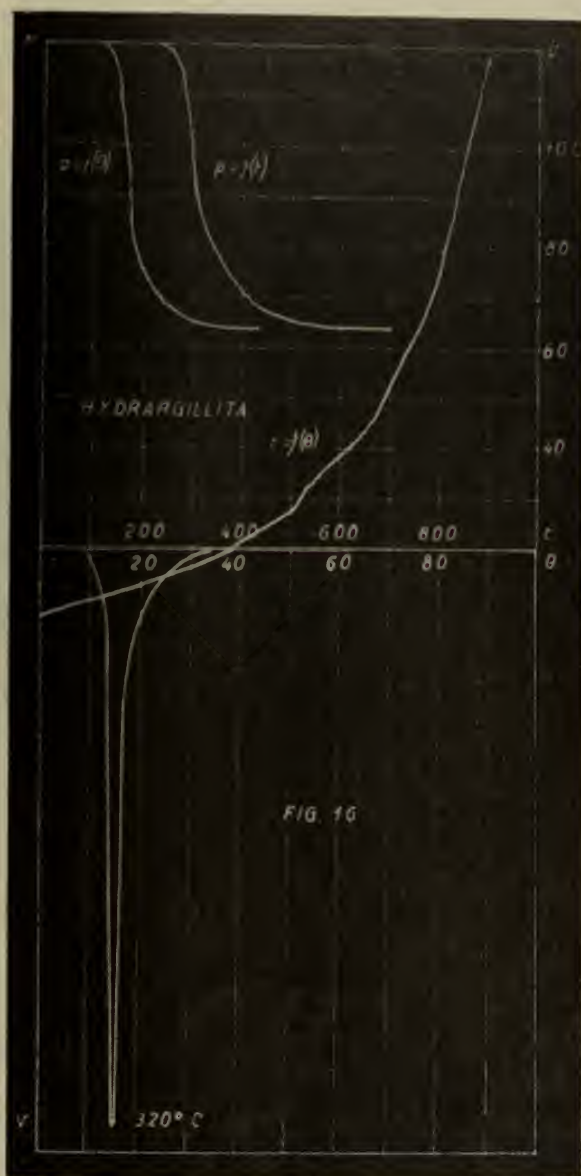


Fig. 16 — Curvas obtidas para o estudo da desidratação da hidrargilita
($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.)

6) — *Bauxita*.

As curvas (figs. 14 e 15) se referem a uma bauxita colhida em Ouro Preto (Minas Gerais).



Fig. 16-a — Curva fornecida pela Termo-balança para a decomposição da hidrargilita. Em abcissa, temperaturas, crescendo para a esquerda.

A composição química da mesma é a seguinte:

H_2O	30,6
SiO_2	11,8
Al_2O_3	55,6
Fe_2O_3	2,55

Nota-se, que em 320° C. e 510° C., há mínimos nas curvas de velocidade.

Estudos de R. Wohlin (6), Bigot (7) e outros, levam a supor não ser a bauxita sinão uma mistura de Hidrargilita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) e Diasporo ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), com o que concorda também Dana (8).

Verificando a curva de desidratação da hidrargilita chegou-se a um único mínimo (fig. 16) a 320° C. A composição do material era a seguinte:

P. fogo	29,90 %
R. I.	0,48 %
Al_2O_3	61,90 %
Fe_2O_3	8,10 %

Como se vê na fig. 17, trata-se de uma hidrargilita típica e muito pura (o núcleo do geodo é que foi ensaiado).



Fig. 17 — Geodo de hidrargilita.

Não sendo possível obter uma amostra pura de diasporo, usaram-se os números de um ensaio de Wohlin e se chegou a 510° C. para o mínimo do diasporo. Resulta então a constatação, de uma maneira precisa, da teoria de Wohlin, e a identificação da amostra ensaiada como bauxita.

Tomando agora os valores dos desniveis correspondentes à água da hidrargilita e do diasporo e calculando o teor destas duas espécies minerais, chega-se ao seguinte:

Hidrargilita	64,89
Diasporo	21,65
	<hr/>
	86,54

que corresponde, com uma aproximação razoavel, à soma :



dada pela análise.

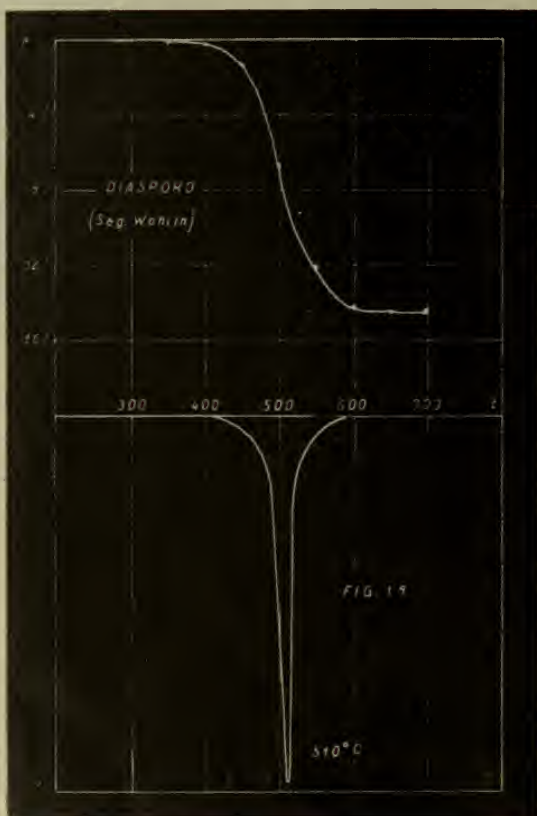


Fig. 18 — Curva obtida com os dados de um ensaio realizado por Wöhlin.
Embora não seja dada a duração do ensaio, os valores
obtidos permitem uma boa aproximação.

Note-se que, ainda neste caso, o analista não pode afiançar ser toda a perda ao fogo obtida proveniente da água de

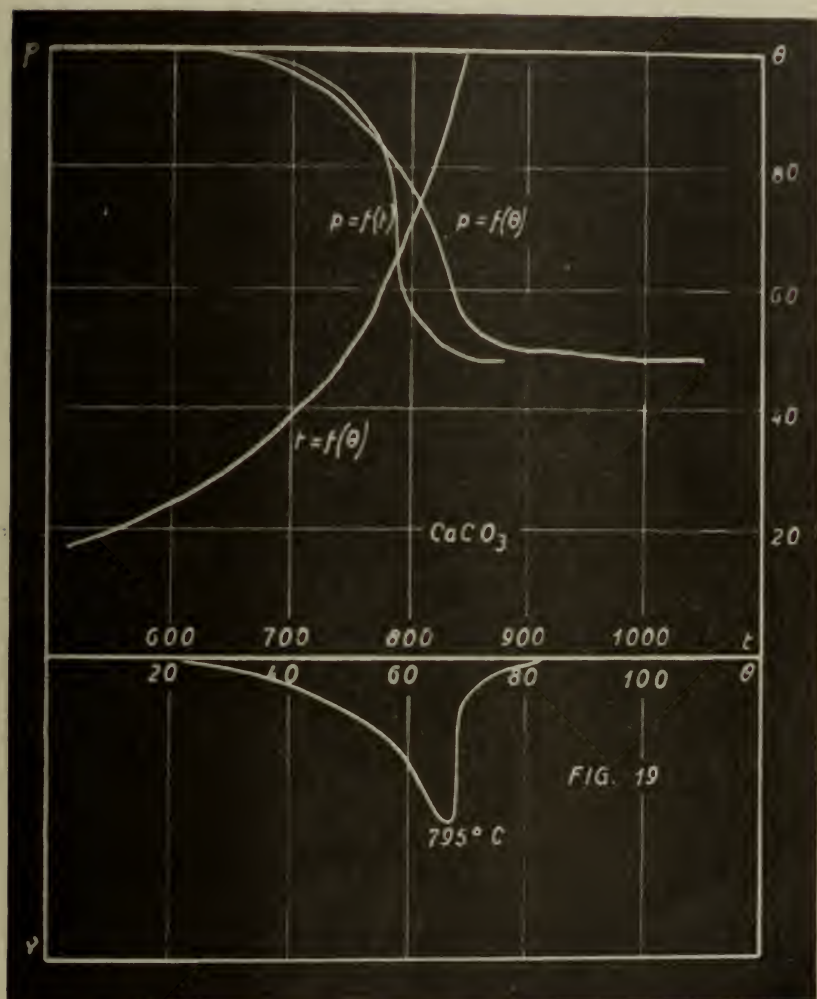


Fig. 19 — Curvas obtidas para o estudo da dissociação do CaCO_3 .

combinação, o que a balança térmica revela com segurança. O início da curva indica a umidade se liberando a 100°C .

7) — Carbonato de cálcio.

Estudou-se a curva de descarbonatação:

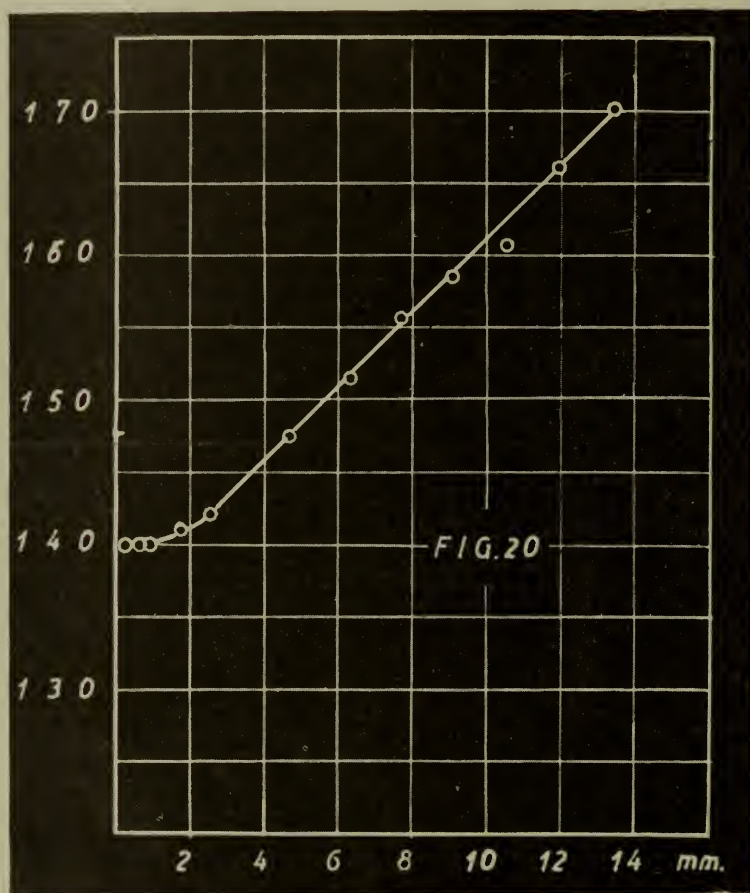
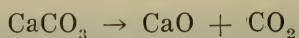


Fig. 20 — Variação da temperatura de velocidade máxima de decomposição com o tamanho dos grãos ensaiados. Em abcissa, diâmetro em milímetros.

O mínimo obtido se colocou a 795° C. (fig. 19). O material estudado era um carbonato precipitado puro, de Merck. Em mármore, observou-se um valor pouco mais alto, de 805° C.

8) — *Torrefação de café.*

Realizou-se um estudo, já publicado na *Revista de Química Industrial* (9) sobre torrefação de café. Graças à observação de diversos mínimos obtidos e estabelecendo uma definição para o conceito de torrefação, se pôde precisar o intervalo de temperatura em que se processa a torrefação. Além disso, assinalaram-se alguns intervalos de temperatura dentro dos quais se processam reações com evolução de fases gasosas, estabelecendo-se uma base para o estudo completo das reações que se processam durante o aquecimento do café crú, ainda mal conhecidas.

9) — *Influência da divisão do material.*

Ainda com a gipsita, estudou-se a influência do tamanho das partículas ensaiadas sobre a posição do mínimo. Chegou-se à curva da fig. 20, em que se nota só haver um deslocamento acima de certo valor das partículas. Pode-se pensar na influência do tamanho sobre k (1), mas, o fato de, abaixo de 1 m/m, não haver essa influência revela se tratar apenas de uma medida falha da temperatura, de vez que os grãos muito grandes deixam vazios entre êles, e o pirômetro usado, nestas condições, não toma o valor exato da temperatura. Abaixo de 1 m/m, tamanho aproximado da solda do pirômetro, desaparecem essas influências e a temperatura correspondente ao mínimo se faz constante.

RESUMO

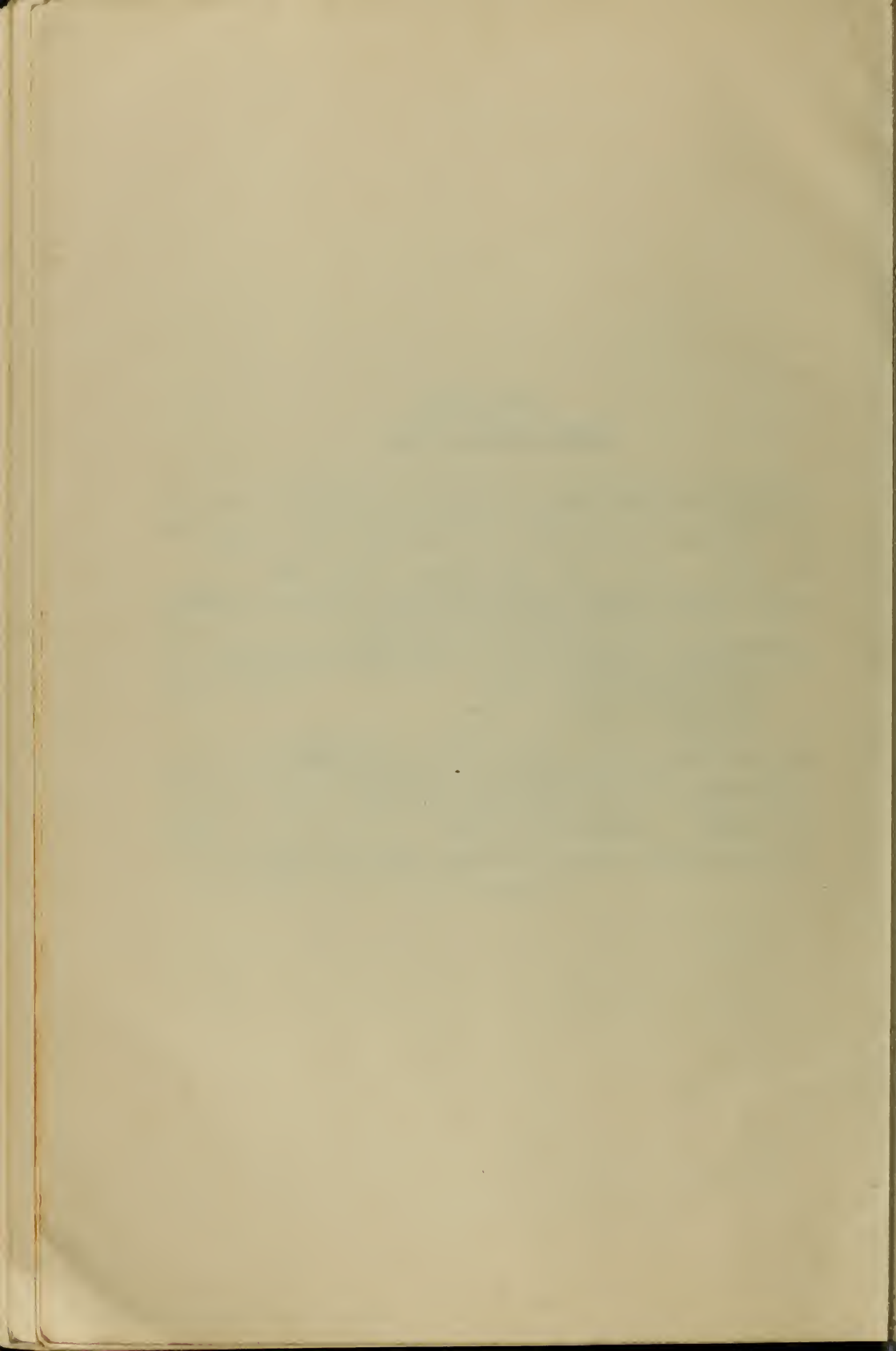
1) Estudado um método para a medida de velocidade de reações, aproveitaram-se as curvas obtidas para indicações sobre o que se poderia chamar temperatura da reação.

2) Utilizando-se um dos gráficos obtidos na termo-balança ($p - t$) realizaram-se determinações analíticas, sendo possível a caracterização de 2 ou mais compostos definidos apresentando analogias que os tornem de difícil caracterização por outros métodos.

3) Examinaram-se apenas alguns casos estudados na termo-balança. Por se tratar de um aparelho ainda novo, pode-se prever para ele uma gama ainda muito mais vasta de aplicações, que irão surgindo à medida que estudos de colegas de trabalho exigirem certas determinações difíceis de realizar com a aparelhagem corrente dos laboratórios.

BIBLIOGRAFIA

- 1) — E. L. FONSECA COSTA — *Anais Acad. Bras. Se.*
- 2) — MENZEL e BRUCKNER — *L. Elektrokemie*, 36-63 — 1930.
- 3) — LEVI — *Giorn. Chim. Ind. applicata*, 7-769 — 1925.
- 4) — S. FRÓES ABREU, GLYCON DE PAIVA e IRNACK AMARAL
— *Cont. à Geol. do Petróleo no Recôncavo*.
- 5) — BOLGE — Citações de Pascal — *Traité de Chimie Minerale*.
H. HUNG — *Idem*.
SCHACHTSCHABEL — *Idem*.
VAN NIEUWENBURG — *Idem*.
PIETERS — *Idem*.
- 6) — R. WOHLIN — *Sprechsaal*, XLVI, pgs. 769 (1913).
- 7) — BIGOT — *A. Cer.*, XXVI, pags. 56 (1923).
- 8) — DANA — *A systhem of Mineralogq.*
- 9) — E. OROSCO — *Rev. Chim. Indust.*, Março-Abril, 1936.





BORSOI — Imprimis.
Senado, 267/268.